

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-231188

(43)Date of publication of application : 02.09.1998

(51)Int.Cl.

C04B 41/87

H01M 8/12

(21)Application number : 09-038979

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 24.02.1997

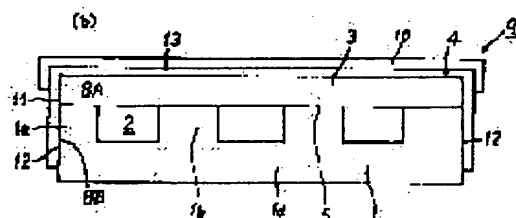
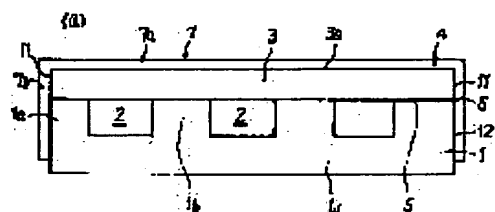
(72)Inventor : KAWASAKI SHINJI
OKUMURA KIYOSHI
ITO SHIGENORI

(54) PRODUCTION OF CERAMIC MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a coated film excellent in bonded state and high in airtightness in forming a coated film for covering at least a part of a laminate of a porous ceramic body and a dense ceramic body by a flame coating method.

SOLUTION: The boundary 5 between a porous ceramic body 3 and a dense ceramic body 1 appears on the surface of a laminate 4 at a part 6. A ceramic member 9 provided with a coated film 13 covering at least a part of the porous ceramic body 3, the boundary part 6 and at least a part of the dense ceramic body 1 is produced. The surface of the porous ceramic body 3 adjoining the boundary 6 and the surface of the dense ceramic body 1 are processed by an abrasive grain polishing process to form processed faces 11 and 12. A coated film 7 is formed by a flame coating method so as to cover the processed faces 11 and 12 and the boundary 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-231188

(43)公開日 平成10年(1998)9月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C O 4 B 41/87

C O 4 B 41/87

J

H0 1 M 8/12

H0 1 M 8/12

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-38979

(22)出願日 平成9年(1997)2月24日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 奥村 清志

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 伊藤 重則

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

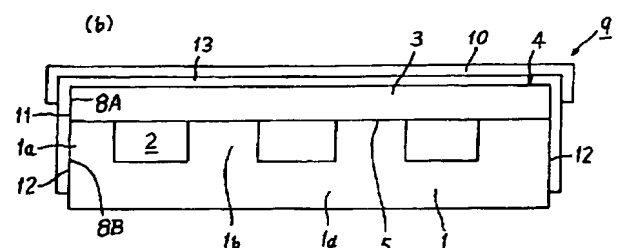
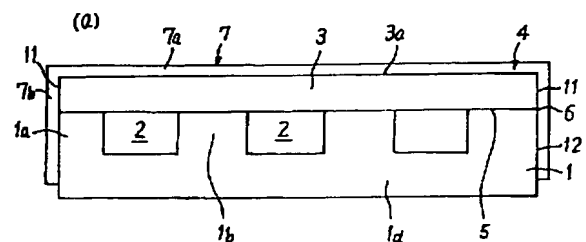
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外9名)

(54) 【発明の名称】 セラミックス部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との積層体の少なくとも一部を被覆する被膜を、溶射法によって形成するのに際して、接合状態の良好な、気密性の高い被膜を形成できるようにする。

【解決手段】多孔質セラミックス体3と緻密質セラミックス体1との境界5が、6で、積層体4の表面に現れている。多孔質セラミックス体3の少なくとも一部、境界6および緻密質セラミックス体1の少なくとも一部を被覆する被膜13を備える、セラミックス部材9を製造する。境界6に隣接する多孔質セラミックス体3の表面および緻密質セラミックス体1の表面を、砥粒研磨加工法によって加工し、各加工面11、12を形成する。次いで、被膜7を、加工面11、12および境界6を覆うように溶射法によって形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】セラミックス部材が、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との積層体を備えており、前記多孔質セラミックス体と前記緻密質セラミックス体との境界が前記積層体の表面に現れており、かつ前記多孔質セラミックス体の少なくとも一部、前記境界および前記緻密質セラミックス体の少なくとも一部を被覆する被膜を備えている、セラミックス部材を製造するのに際して、前記境界に隣接する前記多孔質セラミックス体の表面および前記緻密質セラミックス体の表面を、砥粒研磨加工法によって加工して各加工面を形成し、次いで前記被膜を、前記多孔質セラミックス体の加工面、前記緻密質セラミックス体の加工面および前記境界を覆うように溶射法によって形成することを特徴とする、セラミックス部材の製造方法。

【請求項 2】前記多孔質セラミックス体の前記加工面および前記緻密質セラミックス体の前記加工面の中心線平均表面粗さ R_a を $1.0 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする、請求項 1 記載のセラミックス部材の製造方法。

【請求項 3】前記被膜を形成した後、この被膜を熱処理することにより、この被膜を気密性にすることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載のセラミックス部材の製造方法。

【請求項 4】前記多孔質セラミックス体が電気化学セルの一方の電極であり、前記緻密質セラミックス体が前記電気化学セルのインターコネクターであり、前記被膜が固体電解質からなる溶射膜であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一つの項に記載のセラミックス部材の製造方法。

【請求項 5】前記一方の電極が陽極であり、前記積層体が、前記陽極と前記インターコネクターとからなる自己支持能力を持つ積層体であり、この積層体の中に前記陽極および前記インターコネクターに面する酸化ガス流路が形成されていることを特徴とする、請求項 4 記載のセラミックス部材の製造方法。

【請求項 6】セラミックス部材が、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との積層体を備えており、前記多孔質セラミックス体と前記緻密質セラミックス体との境界が前記積層体の表面に現れており、かつ前記多孔質セラミックス体の少なくとも一部、前記境界および前記緻密質セラミックス体の少なくとも一部を被覆する被膜を備えている、セラミックス部材を製造するのに際して、

前記境界に隣接する前記多孔質セラミックス体の表面および前記緻密質セラミックス体の表面を加工することによって各加工面を形成し、前記多孔質セラミックス体の前記加工面および前記緻密質セラミックス体の前記加工面の中心線平均表面粗さ R_a を $1.0 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$

m 以下とし、次いで前記被膜を、前記多孔質セラミックス体の加工面、前記緻密質セラミックス体の加工面および前記境界を覆うように溶射法によって形成することを特徴とする、セラミックス部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池、水蒸気電解セルのように、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体とを備えており、かつ気密性を保持する必要があるセラミックス部材を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、いわゆる平板型と円筒型とに大別される。平板型の固体電解質型燃料電池においては、いわゆるセパレータと発電層とを交互に積層することにより、発電用のスタックを構成する。平板型の固体電解質型燃料電池にも、幾つかの形態がある。本発明者は、自立型の空気極とセパレータないしインターコネクターとを接合し、次いでこの接合体の表面に、固体電解質膜及び燃料極膜を順次形成することを試みていた。

【0003】固体電解質膜の形成法としては、化学蒸着法 (CVD 法) や電気化学的蒸着法 (EVD 法) が一般的であるが、こうした気相法によると、装置が大型化し、処理面積、処理速度が小さすぎ、ランニングコストが嵩む。プラズマ溶射法によって固体電解質膜を形成すれば、成膜速度を大きくでき、装置等の取り扱いも簡単であり、かつ薄膜を比較的緻密に成膜できる (サンシャイン 1981, Vol. 2, No. 1: エネルギー総合工学 13-2, 1990 年)。しかし、プラズマ溶射法によっては、気密質の固体電解質膜を得ることが難しい。一方、特に固体電解質型燃料電池の固体電解質膜においては、燃料漏れによる出力の低下を防止するため、気密性が要求される。

【0004】こうした問題を解決するための方法として、特開平 4-115469 号公報、特開平 3-62459 号公報において、固体電解質膜をプラズマ溶射によって形成し、このプラズマ溶射膜を熱処理する方法が開示されている。

【0005】しかし、自立型の空気極とインターコネクターとを接合し、この接合体の表面に、溶射法によって固体電解質膜を形成した場合には、インターコネクターと溶射膜との密着性が低く、両者の剥離が生じた。

【0006】このため、本発明者は、インターコネクターの表面をサンドブラスト処理し、この上に溶射膜を形成したが、やはり溶射膜の剥離が生じた。また、インターコネクターと溶射膜との密着性が低いために、溶射膜を熱処理して気密質の固体電解質膜とした後でも、固体電解質膜とインターコネクターとの間で高度の気密性を保持することが困難であった。

【0007】こうした問題を解決するために、本発明者は、特開平8-3714号公報において、インターコネクター上に溶射膜を形成するのに際して、インターコネクター上に多孔質膜を形成し、この際多孔質膜の表面側に、開口部分が小さく、かつ内部が広がった形状の開気孔を設けることを開示した。この方法は、インターコネクターと溶射固体電解質膜との界面の密着性を向上させ、酸化ガスの漏れを防止する上で、極めて有用な技術である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者が更に検討を進めると、新しく改善を要する問題点が出てきた。即ち、インターコネクターおよび空気極の上に多孔質膜を形成するためには、所定のペーストを、少なくともインターコネクターを覆うように塗布し、これを高温で焼き付ける必要がある。しかし、この焼き付けの過程で、インターコネクターと空気極との積層体が、全体的に反り、寸法が狂い、製造時の歩留りが低下するという問題があることが判明してきた。

【0009】本発明の課題は、インターコネクターのような緻密質セラミックス体と、空気極のような多孔質セラミックス体との積層体の少なくとも一部を被覆する被膜を、溶射法によって形成するのに際して、接合状態の良好な、気密性の高い被膜を形成できるようにすることである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、セラミックス部材が、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との積層体を備えており、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との境界が積層体の表面に現れており、かつ多孔質セラミックス体の少なくとも一部、境界および緻密質セラミックス体の少なくとも一部を被覆する被膜を備えているセラミックス部材を製造するのに際して、境界に隣接する多孔質セラミックス体の表面および緻密質セラミックス体の表面を、砥粒研磨加工法によって加工して各加工面を形成し、次いで被膜を、多孔質セラミックス体の加工面、緻密質セラミックス体の加工面および境界を覆うように溶射法によって形成することを特徴とする。

【0011】また、本発明は、前記のセラミックス部材を製造するのに際して、境界に隣接する多孔質セラミックス体の表面および緻密質セラミックス体の表面を加工することによって加工面を形成し、多孔質セラミックス体の加工面および緻密質セラミックス体の加工面の中心線平均表面粗さRaを1.0μm以上、10μm以下とし、次いで被膜を、多孔質セラミックス体の加工面、緻密質セラミックス体の加工面および境界を覆うように溶射法によって形成することを特徴とする。

【0012】本発明者は、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との境界に隣接する各セラミックス体

の各表面を、砥粒研磨加工法によって加工して加工面を形成し、次いで、被膜を、各加工面および境界を覆うように溶射法によって形成すると、いずれの加工面上にも極めて良好な密着性をもって溶射膜が付着し、高い気密性が得られることを発見した。

【0013】特に、溶射膜を更に熱処理して気密性を向上させる工程では、溶射膜と各セラミックス体の各加工面との間に熱応力が加わり、剥離が生じやすい。しかし、本発明によれば、多孔質セラミックス体の加工面と溶射膜との間、緻密質セラミックス体と溶射膜との間ともに、熱処理後も剥離等は発生せず、極めて高度の気密性が保持されることを発見し、本発明に到達した。

【0014】こうした顕著な作用効果が得られた理由は、明確ではない。しかし、本発明者は、多孔質セラミックス体の表面と緻密質セラミックス体の表面とを、これらの境界を含む位置でサンドブラスト加工、砥石研磨加工、耐水ペーパー加工等の種々の加工方法に供したが、意外にも、いずれの加工方法によっても十分な気密性や密着性は得られないことがわかった。

【0015】また、本発明者は、砥粒研磨加工法等の各種の加工を施した後に、多孔質セラミックス体の加工面および緻密質セラミックス体の加工面について、それぞれ各種特性を評価したが、この結果、両者の各加工面のRaが1~10μmの範囲内にあるときに、もっとも溶射膜およびその熱処理膜との密着性が高く、剥離等が生じにくいことが判明した。

【0016】本発明で利用する、砥粒研磨加工法について述べる。砥粒研磨加工の際には、研磨すべき焼成体（本発明では多孔質セラミックス体及び緻密質セラミックス体）と、一般には鋳鉄製の平板との間に、珪砂やコランダム（ Al_2O_3 ）等の砥粒を水と混合して得た懸濁液を入れる。平板を、垂直な軸を中心として回転させ、砥粒と水とを連続的にそそぐ。研磨すべき焼成体は、研磨用の平板の上を、不規則にあちこちに動き回る。この結果、砥粒は、相対運動している焼成体と平板との間で転がり回り、この時に研磨すべき焼成体の表面の突出した部分が削り取られる。

【0017】

【発明の実施形態】砥粒研磨加工法を行う際の砥粒としては、炭化珪素、炭化ホウ素、アルミナ等の硬度の高い砥粒が好ましい。また、回転テーブル上に砥粒をまき、水を加えながら研磨することが好ましい。

【0018】本発明は、気密性を要する種々のセラミックス部材に対して適用できるが、電気化学セルに適用することが特に好ましい。

【0019】電気化学セルは、酸素ポンプ、高温水蒸気電解セルとして使用できる。高温水蒸気電解セルは、水素の製造装置に使用でき、また水蒸気の除去装置に使用できる。この場合には、各電極で次の反応を生じさせる。

【0020】

【化1】陰極： $H_2 + O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$

陽極： $O^{2-} \rightarrow 2e^- + 1/2 O_2$

【0021】更に、電気化学セルを、 NO_x の分解セルとして使用できる。この分解セルは、自動車、発電装置からの排ガスの浄化装置として使用できる。現在、ガソリンエンジンから発生する NO_x には、三元機能触媒によって対応している。しかし、リーンバーンエンジンやディーゼルエンジンなど、低燃費型のエンジンが増加すると、これらのエンジンの排ガス中の酸素量が多いの

で、三元機能触媒が機能しなくなる。
【0022】ここで、電気化学セルを NO_x 分解セルとして使用すると、固体電解質膜を通して排ガス中の酸素を除去すると共に、 NO_x を電解して N_2 と O^{2-} とに分解し、この分解によって生成した酸素をも除去できる。また、このプロセスと共に、排ガス中の水蒸気が電解されて水素と酸素とを生じ、この水素が NO_x を N_2 へと還元する。

【0023】電気化学セルのインターコネクターは、導電性と気密性とが要求される。即ち、インターコネクターは、酸化ガスと燃料ガスとを分け隔てる必要がある。セラミックスの場合、気体を通さない焼結体の相対密度の指標は94%以上であり、この程度までインターコネクターを緻密に焼結させることが必要である。

【0024】一方、電極の方は、ガスを透過させる必要のために、気孔率をある程度大きくする必要があり、具体的には15~40%とすることが好ましく、25~35%とすることが一層好ましい。この結果、電極とインターコネクターとは、同じ加工を行っても、加工面の表面状態がまったく異なるのが通常であり、このためにインターコネクターと電極との双方にわたって溶射膜を密着させることが困難になったものと考えられる。

【0025】本発明においては、積層体に砥粒研磨加工法を施し、各加工面上に溶射法によって被膜を形成した後、被膜を熱処理することにより、この被膜を気密性にすることが好ましい。これによって、被膜と緻密質セラミックス体とで、セラミックス部材の全体の気密性を保持できる。

【0026】電気化学セルの陽極の主原料は、ランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましく、ランタンマンガンナイト又はランタンコバルタイトであることが更に好ましく、ランタンマンガンナイトが一層好ましい。ランタンマンガンナイトは、ストロンチウム、カルシウム、クロム、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム等をドーブしたものであってよい。

【0027】電気化学セルの陰極の主原料は、ニッケル、酸化ニッケル、ニッケル-ジルコニア混合粉末、酸化ニッケル-ジルコニア混合粉末、パラジウム、白金、パラジウム-ジルコニア混合粉末、白金-ジルコニア混

合粉末、ニッケル-セリア、酸化ニッケル-セリア、パラジウム-セリア、白金-セリアの各混合粉末等が好ましい。

【0028】固体電解質としては、イットリア安定化ジルコニア又はイットリア部分安定化ジルコニア、酸化セリウム系セラミックス等が特に好ましい。

【0029】インターコネクターの主原料は、ランタンを含有するペロブスカイト型複合酸化物であることが好ましく、ランタンクロマイトであることが更に好ましい。ランタンクロマイトには、前記のような金属をドーブすることもできる。

【0030】図1(a)は、本発明の一実施形態に係るインターコネクター1を示す平面図であり、図1(b)は、インターコネクター1と空気極3との積層体4を示す正面図である。インターコネクター1は、例えば平面的に見て長方形であり、四角柱状の隔壁1a及び1bが設けられており、隔壁1aと1bとの間、隔壁1bと1bとの間に、それぞれ溝状の酸化ガス流路2が設けられている。

【0031】空気極3の下側面3cと隔壁1a、1bの上側面1e、1fとが接合されており、空気極3の側面3bとインターコネクター1の側面1cとが段差なく連続しており、四角柱形状の酸化ガス流路2の端部2a、2bが、セパレータ1の端面1d側に開放されている。5は、インターコネクター1と空気極3との境界であり、6は境界5が表面に露出している部分である。

【0032】次いで、インターコネクター1の側面1c及び空気極3の側面3bを砥粒研磨加工法によって加工する。これによって、図2(a)に示すように、インターコネクター1に加工面12を形成し、空気極3にも加工面11を形成する。加工面11と12とは、境界6をはさんで隣接している。

【0033】次いで、溶射法によって被膜7を形成する。この際、被膜7の水平部分7aが空気極3上側面3aを被覆し、被膜7の垂直部分7bが加工面11、12を被覆するようにした。次いで、この積層体を熱処理することにより、被膜7を、図2(b)に示すように、気密質の固体電解質膜13とした。次いで、固体電解質膜13の上に燃料極膜10を形成し、電気化学セル9を得る。

【0034】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

(実施例) 図1、図2を参照しつつ説明した前記方法に従って、積層体4を製造した。インターコネクター1は、気孔率0.1%のランタンクロマイトからなり、空気極3は、気孔率30%のランタンマンガンナイトからなる。空気極3の表面3bおよびインターコネクター1の表面1cを砥粒研磨加工法によって加工し、加工面11、12を形成した。砥粒としては、炭化珪素からなる

10

20

30

40

50

#180の砥粒を使用した。

【0035】空気極3の加工面11の中心線平均表面粗さRaは3.3 μ mであり、Rmaxは17.6 μ mであり、Rzは12.2 μ mであった。インターコネクター1の加工面12のRaは2.5 μ mであり、Rmaxは14.8 μ mであり、Rzは8.9 μ mであった。

【0036】8mol%イットリア安定化ジルコニアを、上側面3aの上および加工面11、12の上にプラズマ溶射し、厚さ100 μ mの被膜7を形成した。被膜7を、空气中、1400℃で3時間熱処理して、気密質の固体電解質膜13を形成し、試料9を得た。この試料9を樹脂中に埋設した。次いで、空気極3と固体電解質膜13との接合界面8A、インターコネクター1と固体電解質膜13との接合界面8Bが露出するように、試料9を切断し、この切断面を研磨加工し、この研磨面を走査型電子顕微鏡写真によって撮影した。

【0037】この場合、接合界面8A、8B付近に、空気極3またはインターコネクター1と固体電解質膜13との境界線が見える部分と、こうした境界線が見えない部分とに、明瞭に区分することができる。この接合界面の全長を走査型顕微鏡写真から測定し、かつ境界線が見えない部分の長さを測定し、この割合を算出した。境界線が見えない部分の長さの比率を、「剥離のない割合」とする。

【0038】この結果、空気極3と膜13との接合界面8Aにおける剥離のない割合は、98%であり、インターコネクター1と膜13との接合界面8Bにおける剥離のない割合は、95%であった。

【0039】（比較例1）実施例と同様にして試料9を製造した。ただし、空気極3の表面3bおよびインターコネクター1の表面1cを、サンドブラスト加工し、加工面11、12を形成した。

【0040】空気極3の加工面11のRaは2.0 μ mであり、Rmaxは16.9 μ mであり、Rzは9.2 μ mであった。インターコネクター1の加工面12のRaは0.02 μ mであり、Rmaxは0.11 μ mであり、Rzは0.02 μ mであった。このように、空気極3とインターコネクター1との間で、表面状態が顕著に異なっていることがわかった。

【0041】得られた試料9について、前記の試験を行ったところ、空気極3と膜13との接合界面8Aにおける剥離のない割合は、84%であり、インターコネクター1と膜13との接合界面8Bにおける剥離のない割合は、11%であった。

【0042】（比較例2）実施例と同様にして試料9を製造した。ただし、空気極3の表面3bおよびインターコネクター1の表面1cを、砥石研磨加工した。

【0043】空気極3の加工面11のRaは0.3 μ mであり、Rmaxは2.8 μ mであり、Rzは1.9 μ mであった。インターコネクター1の加工面の12のR

aは0.2 μ mであり、Rmaxは2.3 μ mであり、Rzは1.7 μ mであった。このように、空気極3もインターコネクター1も、非常に表面状態が平滑になっていることが判明した。

【0044】しかし、得られた試料9について、前記の試験を行ったところ、空気極3と膜13との接合界面8Aにおける剥離のない割合は、40%であり、インターコネクター1と膜13との接合界面8Bにおける剥離のない割合は、22%であった。

【0045】（比較例3）実施例と同様にして試料9を製造した。ただし、空気極3の表面3bおよびインターコネクター1の表面1cを、耐水ペーパーで研磨加工した。

【0046】空気極3の加工面11のRaは1.2 μ mであり、Rmaxは10.2 μ mであり、Rzは6.0 μ mであった。インターコネクター1の加工面の12のRaは0.7 μ mであり、Rmaxは5.8 μ mであり、Rzは3.8 μ mであった。このように、空気極3もインターコネクター1も、表面状態が平滑になっていることが判明した。

【0047】しかし、得られた試料9について、前記の試験を行ったところ、空気極3と膜13との接合界面8Aにおける剥離のない割合は、72%であり、インターコネクター1と膜13との接合界面8Bにおける剥離のない割合は、30%であった。

【0048】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、多孔質セラミックス体と緻密質セラミックス体との積層体の少なくとも一部を被覆する被膜を、溶射法によって形成するのに際して、接合状態の良好な、気密性の高い被膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）は、本発明の一実施形態で使用する自己支持型のインターコネクター1を示す平面図であり、

（b）は、このインターコネクター1と空気極3との積層体4を示す正面図である。

【図2】（a）は、積層体4に砥粒研磨加工法によって加工面11、12を形成した状態を示す正面図であり、

（b）は、電気化学セル9を示す正面図である。

【符号の説明】

1 インターコネクター 2 酸化ガス流路 3 空気極
3b 空気極3の側面 4 空気極3とインターコネクター1との積層体
5 インターコネクター1と空気極3との境界 6 境界5の積層体4の表面への露出部分 7 溶射法によって形成した被膜
8A 空気極3と固体電解質膜13との接合界面 8B インターコネクター1と固体電解質膜13との接合界面 9 電気化学セル（試料）
10 燃料極膜 11 空気極3の加工面

(6)

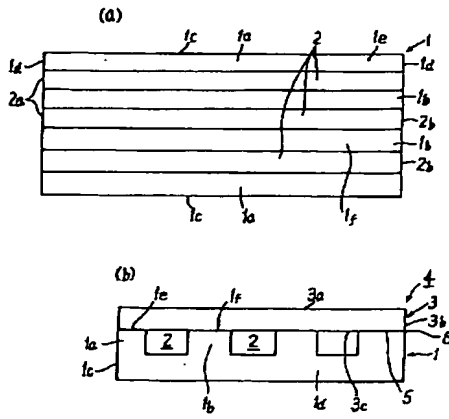
特開平10-231188

10

9

12 インターコネクター1の加工面

【図1】



【図2】

